ZUR KENNTNIS DER ACETACRYLSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM 20. JULI 1912

VON

ROBERT GILMOUR

AUS

CAMERON BRIDGE (SCHOTTLAND).

ACAD. LUDOVICIANA BIBL.

WÜRZBURG
BUCHDRUCKEREI FRANZ STAUDENRAUS
1912.

Referent:

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Eduard Buchner.

Meinen lieben Eltern!

Meinen lieben Eltern!

Die vorliegende Arbeit wurde grösstenteils im Chemischen Institut der Universität Würzburg auf Veranlassung von

Herrn Prof. Dr. H. Pauly

ausgeführt.

Es sei mir gestattet diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle für seine liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Vollendet wurde die Arbeit im Chemischen Institut der Universität St. Andrews, Schottland.

Für das Interesse, das dort Herr Prof. Dr. Irvine meiner Arbeit entgegenbrachte, möchte ich auch ihm meinen besten Dank aussprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549801_0124

Theoretischer Teil.

Das Histidin besitzt als Eiweiss-Spaltkörper ein grosses Interesse. Seine Konstitution ist schon seit dem Jahre 1904 bekannt, in welchem Pauly[1]) feststellte, dass die Substanz wahrscheinlich eine α-Amino-β-imidazol-propionsäure ist. Die Formel wurde dann durch Windaus und Knoop[2]) endgültig bestätigt.

Die folgende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Pauly angestellt mit dem ursprünglichen Zwecke, vielleicht Histidin zu synthetisieren.

Da aber kurz nach dem Beginn meiner Versuche die Synthese durch Pyman[3]) erreicht wurde, verlor das Problem etwas an Interesse.

Überdies gerieten die Untersuchungen in eine andere mich fesselnde Richtung.

Ich plante nämlich zunächst, die noch unbekannte α-Aminolaevulinsäure durch Addition von Acetacrylsäure und Ammoniak zu gewinnen und musste mich daher mit der verhältnismässig noch wenig untersuchten und nicht leicht zugänglichen Acetacrylsäure befassen.

---

[1]) Zeit. Physiol. Chem. 42. 508.
[2]) Beitr. chem. Physiol. Path. 7. 124 u. 8. 406.
[3]) Journ. Chem. Soc. 1911. 99. 1386.

$$CH_3COCH=CHCOOH + NH_3$$
$$= CH_3COCH_2CH(NH_2)COOH.$$

Obwohl es für die Darstellung dieser von Wolff[1]) zuerst beschriebenen Säure mehrere Wege gibt, ist für die Gewinnung grösserer Mengen, wie ich sie brauchte, keiner recht geeignet. Am zweckmässigsten erscheint nach meiner Erfahrung immer noch der ursprüngliche Weg von Wolff, aus β-Bromlaevulinsäure Bromwasserstoff abzuspalten.

$$CH_3CO.CHBrCH_2COOH - HBr = CH_3COCH=CH.COOH.$$

Doch lässt sich die Acetacrylsäure nur schwer vollständig der wässerigen Lösung, in der man sie zuerst nach der Vorschrift von Wolff gewinnt, durch Ausäthern entziehen. Will man dagegen später mit einem Ester der Säure arbeiten, so empfiehlt es sich, wie ich gefunden habe, die Bromwasserstoffentziehung bei dem entsprechenden Ester der β-Bromlaevulinsäure vorzunehmen, so dass man einen durch Destillation leicht zu reinigenden Ester der Acetacrylsäure erhält.[1])

Da ich aber nun für gewisse Versuche grössere Mengen gerade der freien Acetacrylsäure benötigte, so konnte ich das gefundene Verfahren für die Darstellung der Ester nicht benutzen, weil die Verseifung derselben zu einer teilweisen Zersetzung der Acetacrylsäure führt. Es schien also, als sei ich nach wie vor auf den Weg von Wolff angewiesen.

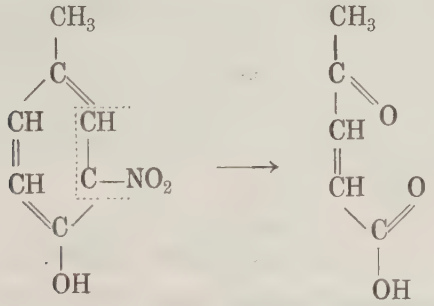
---

[1]) Ein analoger Versuch, aus dem Ester der von Wolff ebenfalls beschriebenen β-δ-Dibromlaevulinsäure durch analoge Bromwasserstoff-Entziehung zu einer für die ursprünglich beabsichtigte Synthese ebenfalls vielleicht brauchbaren δ-Bromacetacrylsäure, resp. ihrem Ester zu gelangen, führte nicht zu dem gewünschten Ergebnis.

[2]) Annalen 264. 257.

Da erschien in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft eine Mitteilung von Schultz und Löw[1]), nach der die Säure in reichlicher Menge entstehen soll, wenn man o-Nitro-p-Kresol mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt.

Nach ihrer Erklärung bildet sich die Säure unter Abbau des Benzolkernes aus o-Nitro-p-Kresol.



Für die Identität ihrer Acetacrylsäure mit der von Wolff führen Schultz und Löw folgende Tatsachen an:

I. Beide Säuren haben den Smp. 125°[2]).
II. Beide Säuren geben einen Äthyl-Ester vom Sdp. 206°.
III. Beide Säuren geben ein Phenylhydrazon Smp 158°.
IV. Beide Säuren sind ungesättigt gemäss ihrer Eigenschaft, Brom und Permanganat-Lösungen zu entfärben.
V. Die Analysenzahlen von beiden stimmen miteinander überein.

Die einzige Verschiedenheit zwischen den zwei Säuren war eine ungleiche Löslichkeit in Äther.

[1]) Bd. 42, 577 (1909).

[2]) Der Smp. der ganz reinen Säure soll nach Schultz bei 128° liegen.

Diese Übereinstimmungen waren so grosse, dass die Identität der Säuren über allem Zweifel erhaben schien.

In der Folge soll die Säure aus Nitro-Kresol mit dem Namen „Schultz'sche Säure“ und die aus Laevulinsäure, wie bisher, als „Acetacrylsäure“ bezeichnet werden.

Ich stellte also eine grössere Menge der Schultz'schen Säure dar und ging zuerst an die Bromwasserstoff-Anlagerung, da ich zum Zwecke der Gewinnung der α-Aminolaevulinsäure später nicht mehr von der Acetacrylsäure selbst, sondern von der daraus durch HBr-Anlagerung nach Wolff[1]) entstehenden α-Bromlaevulinsäure ausgehen wollte.

$$CH_3CO \cdot CH{=}CH \cdot COOH + HBr = CH_3CO \cdot CH_2CHBr \cdot COOH.$$

Hierbei entstand jedoch keine α-Bromlaevulinsäure, sondern nach vorhergehender Veresterung des obigen Produktes mit Methyl-Alkohol und 0,5 % Chlorwasserstoff ein bromfreier Methyl-Ester vom Sdp. 83—84° unter 11 mm Druck.

Es hatte also der Bromwasserstoff sich gar nicht an die Schultz'sche Säure angelagert. Zum Vergleich wurde ein Versuch angestellt, in dem Bromwasserstoff an den Acetacrylsäure-Methylester angelagert wurde.

Der Acetacrylsäure-Ester wurde zu diesem Zwecke in dem halben Gewicht Eisessig gelöst und die Lösung mit trockenem Bromwasserstoff bei 75—80° gesättigt. Ich erhielt einen bromhaltigen unter 12 mm Druck bei 86—89° siedenden Ester, dessen Analyse auf den erwarteten Monobromlaevulinsäure-Methylester stimmte.

Darnach schien die „Acetacrylsäure“ von Schultz und Löw mit der von Wolff nicht identisch zu

[1]) l. c.

sein. Und bei einem Vergleich ihres Additionsvermögens gegen Brom, zeigte, was auch gleichzeitig mit mir von Herrn Will im hiesigen chemischen Institut festgestellt wurde, die Säure sich scharf verschieden von der echten Acetacrylsäure.

Die Schultz sche Säure addiert nämlich in $CHCl_3$-Lösung im Gegensatze zu der Angabe von Schultz und Löw kein Brom. Nun ergaben sich bei näherer Untersuchung der Schultz'schen Säure weitere Überraschungen und Unstimmigkeiten mit der Schultz-Löwschen Auffassung ihrer Säure als Acetacrylsäure, nämlich bei der Veresterung der Säure.

Ich habe den Methyl- und Aethyl-Ester der Schultz'schen Säure dargestellt. Zunächst nach der Methode von Schultz und Löw, mit Aethyl-Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure. Der so dargestellte Aethyl-Ester zeigte, wie Schultz und Löw angegeben hatten, unter Luftdruck einen Siedepunkt von 206°, unter 12 mm Druck von 89—91°. Als ich dagegen die Veresterung mit 0,5% trockenen Chlorwasserstoff enthaltendem Aethyl-Alkohol ausführte, bekam ich einen Aethyl-Ester, der im Vacuum unter 13 mm bei 184° sott und trotz wiederholter Destillation keine auf Acetacrylsäure-Äthylester stimmende Analysenzahlen gab.

Es wurde auch nach dieser Methode der Methylester dargestellt. Letzterer erwies sich als eine gut krystallisierende Substanz von Smp. 36° und in jeder Hinsicht verschieden von dem Acetacrylsäure-Methyl-Ester aus Laevulinsäure, der zwar ebenfalls fest ist, dessen Smp. aber bei 60° liegt.

Um aber eine Bestätigung der Analysenzahlen zu haben, wurden die Molekulargewichte der beiden neuen Ester bestimmt. Die für die Methyl- und Aethyl-

ester gefundenen Werte 166 bew. 188 zeigten gleich, dass keine Acetacrylsäure-Ester vorliegen konnten, und nun trat das Problem der Constitution der Schultzschen Säure und der daraus entstehenden Ester ganz in den Vordergrund. Die Säure selbst wurde jetzt in ganz reinem Zustande analysiert, und dabei Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff erhalten, die mit den von Schultz und Löw angegebenen Zahlen in keiner Weise übereinstimmten, sondern im Einklang mit den Analysen der Ester und Molekulargewichtsbestimmungen die Bruttoformel $C_7H_8O_4$ sicher anzeigten. Diese Formel hatte Schultz[1]) selbst ursprünglich der Säure beigelegt, aber später in Gemeinschaft mit Löw „berichtigt".

Zum weiteren Nachweis wurde die Säure mit Soda- und mit Barytlösung direkt titriert. Die erhaltenen Resultate standen ebenfalls in Übereinstimmung mit der Annahme der Verbindung als monobasischer Säure von der Formel $C_7H_8O_4$.

Es wurde nun weiter gefunden, dass die Säure, wenn man sie eine Zeit lang mit einem Überschuss von Soda oder Barytlösung hat stehen lassen und dann zurücktitriert, als zweibasische Säure von der Formel $C_7H_{10}O_5$ sich erweist. Sie ist also dann um H_2O reicher geworden.

Es erhob sich daher die Frage, ob nicht eine Lakton-Säure vorläge, die bei der Einwirkung von überschüssigem Alkali aufgespalten und eine zweibasische Säure geliefert hätte.

Diese Auffassung fand eine Stütze darin, dass die Säure nach Behandlung mit überschüssigem Alkali ein Di-Silber Salz $C_7H_8O_5Ag_2$ liefert, das bei der Einwirkung von Methyljodid bezw. Aethyljodid

[1]) Ber. 40. 4324.

einen Di-methyl- und einen Di-aethylester gibt, deren Analysenzahlen und Molekulargewichtsbestimmungen den Bruttoformeln $C_8H_{12}O_5$ bezw. $C_9H_{14}O_5$ entsprechen.

Wir haben also zweifellos zwischen der einbasischen Säure $C_7H_8O_4$ und der zweibasischen Säure $C_7H_{10}O_5$ die Beziehung

$$C_7H_8O_4 + H_2O = C_7H_{10}O_5.$$

Darnach ist, wie schon oben angenommen wurde, die Schultz'sche Säure $C_7H_8O_4$ offensichtlich das Lakton einer zweibasischen Oxy-Säure $C_7H_{10}O_5$.

Auch auf andere Weise ist es mir gelungen, zu dem eben genannten Di-methylester $C_8H_{12}O_5$ zu gelangen. Er entsteht nämlich auch direkt in kleiner Menge, wenn man die Schultz'sche Säure anstatt mit **0,5** % mit **1** % HCl enthaltenden Methyl-Alkohol zwei Stunden auf dem Wasserbad kocht, neben kleineren Mengen von dem Mono-Methylester der Laktonsäure $C_7H_8O_4$ und einem anderen niedrigsiedenden Methylester, von dem sogleich die Rede sein wird.

Da die Laktonsäure $C_7H_8O_4$ zwar nicht, wie wir sahen, gegen Brom, wohl aber sehr unbeständig gegen Permanganat in verdünnter schwefelsaurer Lösung ist, so scheint sie allerdings eine ungesättigte Bindung zu enthalten. (s. o. IV.)

Der Di-methylester der zweibasischen Säure $C_7H_{10}O_5$ scheint ebensowenig wie die Laktonsäure Brom zu addieren, wird aber sehr leicht unter HBr Entwicklung substituiert, wobei nahezu zwei Atome Brom in das Molekül eintreten.

Es ist soeben erwähnt worden, dass während der Veresterung der Schultz'schen Säure mit 1 % HCl enthaltenden Methylalkohol ein niedrigsiedender Ester als Nebenprodukt entsteht. Dieser Ester lässt sich in viel besserer Ausbeute erhalten, wenn man die

Veresterung mit 3% HCl enthaltendem Methyl-Alkohol ausführt. Unter diesen Bedingungen entsteht der Ester als Hauptprodukt (Sdp. 82—83° unter 11 mm.) neben kleineren Mengen von dem Dimethylester der zweibasischen Säure $C_7H_{10}O_5$ und dem Mono-methylester der Laktonsäure $C_7H_8O_4$.

Der Ester wurde analysiert und aus den Zahlen geht hervor, dass er die Bruttoformel $C_7H_{12}O_3$ besitzt und somit einer neuen dritten Säure $\mathbf{C_6H_{10}O_3}$ entspricht.

Es wurde nun weiter der neue Ester verseift und das daraus entstehende Bariumsalz analysiert. Die Zahlen stimmten genau mit der Formel $(C_6H_9O_3)_2Ba$ überein, was also ebenfalls die Formel $C_6H_{10}O_3$ beweist.

Vergleichen wir nun diese Formel mit der Formel für die zweibasische Säure $C_7H_{10}O_5$ so sehen wir, dass die letztere eine um CO_2 reichere Säure ist und daraus ergibt sich die Tatsache einer CO_2-Abspaltung während der Veresterung der Schultzschen Säure mit 3% Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol. Auch bei der Veresterung dieser Säure mit Schwefelsäure und Aethylalkohol wird tatsächlich ein Molekül CO_2 abgespalten, wie ich habe nachweisen können. Sie konnte in einem Natronkalkrohr absorbiert und gewogen werden.

Somit gehen sowohl der mit 3% HCl entstehende Ester der Säure $C_6H_{10}O_3$ als auch der von Schultz und Löw mit konz. H_2SO_4 und Alkohol erhaltene Ester aus der ursprünglichen ungesättigten Laktonsäure $C_7H_8O_4$ unter Verlust von 1 Mol. CO_2 und Aufnahme von 1 Mol. Alkohol hervor, und beide bei 206° siedende Ester sind identisch.

Die Tatsache der CO_2-Abspaltung würde vielleicht die Annahme zulassen, dass in der zweibasischen Säure $C_7H_{10}O_5$, die bei der spaltenden Veresterung der

Zwischenkörper ist, eine β-Ketonsäure vorliegt. Denn solche Säuren verlieren, wie bekannt, leicht CO_2 unter Bildung der entsprechenden Ketone. Hier würde also eine Ketonsäure entstehen, was mit der Angabe von Schultz[1]), dass der Aethylester seiner Säure — in Wirklichkeit der der Säure $C_6H_{10}O_3$ — ein Hydrazon und ein Semicarbazon gibt, gut übereinstimmt. Und zwar ist sie gesättigt, da nach meiner Feststellung ihr Ester beständig gegen Brom ist.

Wenn man die Säure $C_6H_{10}O_3$ für sich destilliert, so verliert sie ein Molekül Wasser und geht nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_3 = C_6H_8O_2 + H_2O$$

in ein in Soda und Wasser unlösliches Öl über, das die Eigenschaften eines Laktons zeigt. Denn wenn man es mit Baryt kocht, so erhält man ein Barium-Salz, dessen Bariumgehalt mit dem der ursprünglichen Säure wieder übereinstimmt. Das würde bedeuten, dass das Lakton zu der ursprünglichen Säure unter Wasseraufnahme wieder aufgespalten worden ist.

Wenn wir die wahrscheinliche Annahme machen, dass die Methyl-gruppe des Benzolkernes im p-Kresol auch in den Abbauprodukten als Seitenkette wiederkehrt, dann bleiben nur wenig Möglichkeiten für die als eine gesättigte Ketonsäure aufgefasste Säure $C_6H_{10}O_3$ übrig, weil α- und β-Keto-Säuren wegen der ihnen mangelnden Laktonbildung nicht in Betracht kommen. Entweder liegt eine methylierte Laevulinsäure vor oder es wäre vielleicht eine methylierte δ-Aldehydsäure zu berücksichtigen; doch scheint mir das Erstere wahrscheinlicher.

Das Lakton aus der α-Methyllaevulinsäure ist bekannt. Es siedet bei $\overline{210}-14^0$, also um 23^0

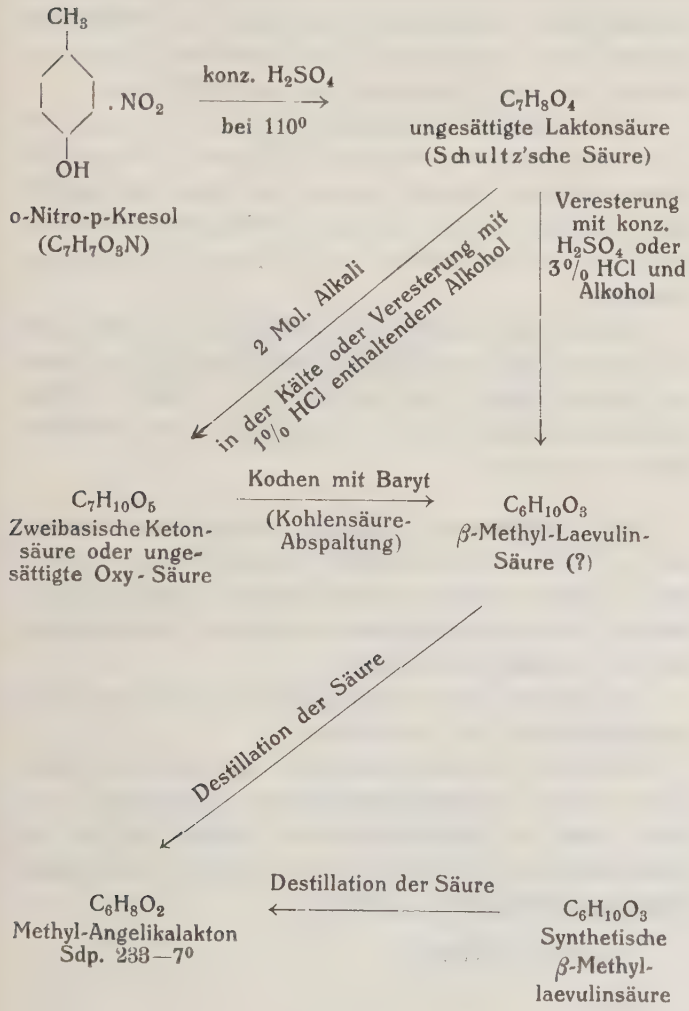
[1]) B. 42, 4325.

niedriger, als das von mir gefundene, dessen Sdp. bei 233—37° liegt. Andererseits kocht das Anhydrid der Parasorbinsäure, welches wahrscheinlich identisch sein würde mit dem Lakton der δ-Methyllaevulinsäure, das aber aus letzterer noch nicht dargestellt worden ist, bei 221° nach der Literatur. Ich habe deshalb das Lakton der β-Methyl-Laevulinsäure zum Vergleich dargestellt und gefunden, dass es fast den gleichen Siedepunkt zeigt, wie das aus der Säure $C_6H_{10}O_3$ erhaltene. Es könnte also die Säure $C_6H_{10}O_3$ mit der β-Methyllaevulinsäure identisch sein. Auf Grund dieser Resultate wage ich noch nicht, bestimmte Ansichten über die Art der Aufspaltung, die das Nitro-Kresol beim Eintragen in Schwefelsäure erleidet, auszusprechen. Auf jeden Fall halte ich es für sicher bewiesen, dass die Ansichten von Schultz und Löw in allen Teilen auf Irrtum beruhen.

Das Resultat meiner Untersuchung ist, dass nicht, wie Schultz und Löw annehmen, bei dem genannten Prozess Acetacrylsäure mit 5 C-Atomen sich bildet, sondern dass der Ring des p-Kresols zu einer einbasischen ungesättigten Laktonsäure von gleicher Kohlenstoffanzahl (7 C) aufgespalten wird. Diese Laktonsäure gibt mit Alkali eine zweibasische Säure mit fünf Sauerstoffatomen, die entweder eine ungesättigte zweibasische Oxysäure, wahrscheinlicher aber eine gesättigte zweibasische β-Ketonsäure ist. Durch verschiedene Umstände, sei es bei der Behandlung mit Säuren oder mit Baryt spaltet die zweibasische Säure mit fünf Sauerstoffatomen CO_2 ab und liefert dabei eine Säure $C_6H_{10}O_3$, die vielleicht identisch ist mit der β-Methyllaevulinsäure. Der Ester dieser Säure ist die von Schultz und

Löw fälschlicherweise für Acetacrylsäure-Äthylester gehaltene Verbindung, deren beider Siedepunkte zufällig bei etwa 206° liegen.

Formel-Übersicht.



Der Irrtum von Schultz und Löw erklärt sich daraus, dass zufällig die Laktonsäure $C_7H_8O_4$ fast den gleichen Schmelzpunkt hat, wie Acetacrylsäure, und dass ferner der aus der Laktonsäure mit konz. H_2SO_4 und Alkohol erhaltene Ester, der, wie ich auseinandergesetzt habe, vermutlich der Ester der β-Methyllaevulinsäure ist, zufällig auch den nämlichen Siedepunkt besitzt, wie der Äthylester der Acetacrylsäure.

Unbegreiflich ist freilich, dass Schultz und Löw aus der Lakton-säure $C_7H_8O_4$ das Hydrazon der Acetacrylsäure erhalten haben und dass die analytischen Werte sowohl der Säure wie auch ihrer Derivate auf Acetacrylsäure und deren Abkömmlinge stimmen.

Die Lakton-Säure ist allerdings gleich der Acetacrylsäure ungesättigt, da auch sie Permanganat in schwefelsaurer Lösung reduciert. Jedoch addiert die Laktonsäure $C_7H_8O_4$ im Gegensatze zur Acetacrylsäure kein Brom.

Zu erwähnen ist noch eine Säure, die Schultz und Löw als Nebenprodukt während der Spaltung von o-Nitro-p-Kresol mittels H_2SO_4 erhalten haben und als Nitro-Acetacrylsäure bezeichnen. Sie schreiben ihr die Formel $C_5H_5O_5N$ zu.[1])

Es ist mir leider auch hier nicht gelungen, ihre Analysenzahlen zu bestätigen.

Ich habe die Säure analysiert, sowie ihren Methylester, auch Molekulargewichte bestimmt, und finde, dass die wahrscheinlichste Formel für die einbasische Säure $C_7H_7O_3N$ sei. Eine Konstitutionsformel lässt sich noch nicht ableiten.

---

[1]) B. 42. 1900 (1910).

Experimenteller Teil.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

I. β-**Monobromlaevulinsäure** 25
a) Monobromlaevulinsäure-Methyl-Ester 26
b) Acetacrylsäure-Methyl-Ester 27
c) Behandlung von Acetacrylsäure-Methyl-Ester mit wässerigem Ammoniak 28

II. β-δ-**Dibromlaevulinsäure-Methyl-Ester** 28
a) Tribromlaevulinsäure 29

III. α-**Monobromlaevulinsäure-Methyl-Ester** 30

IV. **Spaltung von o-Nitro-p-Kresol mittels H_2SO_4** . . 30
a) Silber-Salz der Schultz'schen Säure . . . 32
b) Behandlung der Schultz'schen Säure mit HBr . 33
c) Anlagerung von Brom an Acetacrylsäure und an Schultz'sche Säure 34
d) Methyl-Ester der Schultz'schen Säure . . . 35
e) Äthyl-Ester der Schultz'schen Säure . . . 36
f) Behandlung der Schultz'schen Säure mit überschüssigem Alkali 38
g) Silber-Salz der zweibasischen Säure $C_7H_{10}O_5$. 39
h) Dimethyl-Ester der Säure $C_7H_{10}O_5$ aus Silber-Salz 40
i) Behandlung der Schultz'schen Säure mit Methyl- und mit Äthyl-Alkohol und 1 % HCl 41
k) Bromierung des Diäthyl-Esters 44
l) Behandlung der Schultz'schen Säure mit Methyl- und mit Äthyl-Alkohol und 3 % HCl 45
m) Verseifung des bei 206° siedenden Äthyl-Esters von Schultz 48

n) Barium-Salz der Säure $C_6H_{10}O_3$ 53
o) Abspaltung von CO_2 aus der Säure $C_7H_{10}O_5$. 49
p) Barium-Salz der Säure $C_7H_{10}O_5$ 50
q) Lakton der Säure $C_6H_{10}O_3$ 51-52
r) Darstellung von β-Methyllaevulinsäure und seinem Anhydrid 53

V. **Die sogenannte Nitroacetacrylsäure von Schultz** . 54
Methyl-Ester der sogenannten Nitroacetacrylsäure von Schultz 55

β-Mono-Brom-Laevulinsäure.

$CH_3CO.CHBrCH_2COOH$

Die Säure wurde nach der Methode von Wolff dargestellt (Wolff Annalen **264**, 253, 257), nur wurden auf 1 Teil Laevulinsäure 3 Teile rauchende HCl und ein wenig mehr als 2 Teile Brom benützt, anstatt auf 1 Teil Laevulinsäure 4 Teile HCl und 2 Teile Brom in dem von Wolff angegebenen Verhältnisse.

Ansatz:

Laevulinsäure	58 g
Salzsäure (rauchend)	175 g
Brom	85 g

Die Säure wurde in der Salzsäure gelöst und das Brom aus einem Tropftrichter sehr langsam zugesetzt, unter gutem Kühlen der Flüssigkeit in einem Kältegemisch ($-8-10^0$) und Rühren mit einer Turbine. Die Operation dauerte 6—8 Stunden.

Nach Stehen über Nacht wurden 300 g gesättigter Kochsalzlösung zugesetzt und die ausgeschiedene nebenher entstandene Dibrom-Säure abfiltriert. Letztere wurde mit Kochsalzlösung und wenig Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Das Filtrat wurde dann mehreremal ausgeäthert, die ätherische Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und

der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vacuum Exsiccator aufbewahrt und krystallisierte vollständig.

Ausbeute an roher Monobromsäure 63 g
Ausbeute an roher Dibromsäure 25 g

β-Mono-Brom-Laevulinsäure-Methyl-Ester.

$CH_3COCHBr.CH_2COOCH_3$

Ansatz:

Rohe β-Monobromlaevulinsäure 102 g
Methyl-Alkohol (0,5 % HCl) 100 g

Die rohe Säure wurde in 0,5 % HCl enthaltendem Methylalkohol gelöst und die Flüssigkeit im Wasserbade unter Rückfluss gekocht. Der Alkohol wurde dann im Vacuum abdestilliert und der Rückstand nochmals mit HCl-haltigem Alkohol behandelt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand im Vacuum fraktioniert. Nach mehreren Fraktionierungen wurden 66 g ziemlich reinen Esters erhalten, der zwischen 96° und 105° unter 11 mm Druck überdestilliert.

Zur Gewinnung analysereinen Materials erwiesen sich noch zwei Fraktionierungen nötig. Der noch unbekannte reine Ester siedet bei 104—106° unter 13 mm Druck und hat bei 20° das spezifische Ge-Gewicht 1,428, also $D_{4^0}^{20^0} = 1{,}430$.

Eine Brombestimmung ergab folgendes:

0,4237 g Ester gaben 0,3802 g AgBr

Berechnet für $C_6H_9O_3Br$	Gefunden
Br = 38,27 %	Br = 38,21 %

Acetacrylsäure-Methylester.

$CH_3CO.CH=CH.COO.CH_3$

Dieser noch unbekannte Ester wurde durch Abspaltung von HBr aus Monobromlaevulinsäure-Methyl-Ester dargestellt.

Ansatz:

Monobromlaevulinsäure-Methyl-Ester	150 g
Natrium-Acetat (geschmolzenes)	110 g
Eisessig	250 g

Das Reaktionsgemisch wurde unter zeitweiligem Umschütteln auf dem Wasserbad erhitzt, wobei Natrium-Bromid sich ausschied. Das ausgeschiedene NaBr wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft, und der Rückstand der Vacuumdestillation unterworfen. Bei einer Innentemperatur von 88–92° und einem Druck von 12 mm destillierte der Ester über und erstarrte teilweise in der Vorlage.

Es wurden 30 g krystallinischen Esters und 80 g flüssigen Esters erhalten. Der noch bromhaltige flüssige Teil wurde nochmal mit 60 g Kalium-Acetat und 150 g Eisessig behandelt.

Das Destillat krystallisierte teilweise. Der flüssige Anteil wurde in Kochsalzlösung gegossen und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers schied sich von reinem krystallinischen Ester eine weitere Quantität aus.

Gesamtausbeute an krystallisierten Ester 65 g = 71% der Theorie

Der Ester bildet grosse durchsichtige Tafeln und hat den Smp. 60° und den Sdp. von 86° unter 12 mm Druck.

Bei der Verbrennung gaben:

0,1687 g Ester: 0,3461 g CO_2 und 0,0948 g H_2O

Berechnet für $C_6H_8O_3$	Gefunden
C = 56,25	C = 55,95
H = 6,25	H = 6,29

Behandlung des Acetacrylsäure-Methyl-Esters mit wässerigem Ammoniak.

Es wurde versucht bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf den Ester einen Amino-laevulinsäure-Ester darzustellen. Es ist mir aber nicht gelungen, zu einer solchen Substanz weder mit wässerigem oder mit alkoholischem Ammoniak zu gelangen, da anscheinend pyrazinartige Verbindungen gebildet wurden, wahrscheinlich durch Eintritt der NH_2-Gruppe in die β-Stellung und nachherige Ringbildung, wie auch Wolff bei der freien Säure festgestellt hat.

Dibrom-Laevulinsäure-Methyl-Ester.

$CH_2Br . CO . CH . Br . CH_2 . COO . CH_3$

Ansatz:

β-δ-Dibrom-Lävulinsäure	210 g
Methyl-Alkohol (0,5% HCl)	230 g

Das Gemisch wurde zwei Stunden auf dem Wasserbade gekocht, und nach Entfernung des Alkohols im Vacuum mit einer gleicher Menge von HCl-haltigem Alkohol nochmals behandelt. Letzterer wurde dann wieder abdestilliert und der Rückstand im Vacuum fraktioniert.

Die Hauptmenge ging unter einem Druck von 13 mm bei 144—148° über, und nach einem weiteren Fraktionieren wurde der Ester rein erhalten. Der

reine Ester siedet unter 12 mm Druck bei 144 –146° und hat bei 20° das spec. Gewicht 1,808, $D_4^{20} = 1{,}811$.

0,3628 g Ester gaben 0,4746 g AgBr.

Berechnet für $C_6H_8O_3Br_2$	Gefunden
Br = 55,55	Br = 55,67

Ein Versuch bei dem der Dibromester mit Kaliumacetat und Eisessig behandelt wurde, führte zu keinem brauchbaren Resultate.

Bromierung von α-β-Dibrom-laevulinsäure zu einer Tribrom-laevulinsäure.

Es wurde 10 g α-β-Dibromlaevulinsäure, die nach der Vorschrift von Wolff[1]) durch Addition von Acetacrylsäure erhalten worden waren, in 100 cc konzentrierter HCl unter Zusetzung von 30 cc Äther gelöst, und dann 6 g Brom allmählich zugegeben. Bei gewöhnlicher Temperatur schien keine Reaktion einzutreten, aber durch Erwärmen bis auf 50° trat Entfärbung schnell ein und die Reaktion war in ein paar Minuten vollständig beendet. Beim Kühlen auf Eis schied sich eine krystallinische Verbindung aus. Letztere wurde abfiltiert und aus heissem Chloroform umkrystallisiert.

Die Substanz schmolz bei 134—135°.

0,2697 g gab 0,4337 g AgBr.

Berechnet für $C_5H_5O_3Br_3$	Gefunden
Br = 67,98	Br = 68,37

[1]) l. c.

α-Monobrom-Laevulinsäure-Methyl-Ester.

$CH_3COCH_2CHBrCOOCH_3$.

Der Ester wurde durch Anlagerung von HBr am Acetacrylsäure-Methylester erhalten analog der Vorschrift von Wolff zur Gewinnung von α-Bromlaevulinsäure aus HBr und Acetacrylsäure.

20 g von dem Ester wurde in 10 cc Eisessig in einem Fraktionskolben gelöst und die Lösung mit trockenem HBr bei 75 - 80° gesättigt. Nachher wurde der Kolbeninhalt der Fraktionierung im Vacuum unterworfen. Die Hauptmenge ging unter 13 mm Druck bei 83 – 95° über und wurde noch zweimal fraktioniert. Schliesslich wurde eine Fraktion, die bei 86—88° unter 12 mm überging, erhalten.

Der frisch dargestellte Ester war ganz farblos, wurde aber nach dreiwöchigem Stehen schwarz und ist mit der Zeit verharzt.

Der Ester wurde analysiert.

0,4427 g Ester gab 0,3935 g AgBr.

Berechnet für $C_6H_9O_3Br$	Gefunden
Br = 38,27	Br = 37,85

Da der β-Bromlaevulinsäuremethylester unter 13 mm bei 104 6° kocht, so liegt hier — auch zufolge der analogen Bildung der α-Bromlaevulinsäure sicher der α-Brom-Ester vor.

Einwirkung von Schwefelsäure-Monohydrat auf o-Nitro-p-Kresol.

(Nach Schultz und Löw, Ber., **42**, 577.)

Die Reaktion, die nach Schultz und Löw unter Spaltung und Abbau des Benzolringes zu Acetacrylsäure führen soll, wurde auf folgende Weise ausgeführt.

50 g o-Nitro-p-Kresol wurde in kleinen Portionen innerhalb $1^1/_2$ Stunden in 200 g auf einem Ölbad er-

hitztes Schwefelsäure-Monohydrat eingetragen. Die Temperatur des Ölbades wurde bei 110° gehalten, und nachdem alles Nitro-Kresol eingetragen worden war, wurde noch eine halbe Stunde auf 140° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann gekühlt, auf 250 g Eis gegossen, und in einem Hagemann'schen Apparat mit Äther extrahiert, bis dieser farblos erschien, was ungefähr 3 Tage brauchte. Nach dieser Zeit hat sich die Schultz'sche Säure als eine dicke, krystallinische Masse in dem Extraktionskolben ausgeschieden. Im Mittel erhält man auf 150 g o-Nitro-p-Kresol 100 g rohe Säure.

Diese rohe Säure enthielt (nach der oben angegebenen Methode auch die „Nitrosäure" von Schultz in 10—12% iger Menge. Die zwei Säuren lassen sich durch Krystallisation aus Wasser trennen.

Es muss dabei soviel Wasser genommen werden, dass auch in der Kälte eben keine Ausscheidung der Schultz'schen stickstofffreien Säure stattfindet. Die Nitro-Säure hat sehr geringe Löslichkeit in kaltem Wasser, und scheidet sich fast vollständig aus. Nach dem Abfiltrieren von letzterer wird die Lösung von Schultz'scher Säure auf dem Wasserbad eingeengt, bis Krystallisation eingetreten ist. Beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen, die abgesaugt und im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet werden.

Die Substanz hat so dargestellt im allgemeinen eine gelbliche Färbung, aber nach mehrmaliger Krystallisation aus einer Mischung von 4 Teil Benzol und 1 Teil Alkohol wird sie ganz weiss und rein erhalten.

Die Schultz'sche Säure wurde analysiert und hat folgende Werte gegeben.

1. 0,2075 g gaben 0,4078 g CO_2 und 0,0948 g H_2O.
2. 0,2062 g gaben 0,4064 g CO_2 und 0,0948 g H_2O

Berechnet für	Gefunden
$C_7H_8O_4$	C = 53,54 und 53,75
C = 53,84	
H = 5,13	H = 5,11 und 5,14

Die Molekular-Gewichts-Bestimmung in Aethyl-alkoholischer Lösung (Siedepunkt-Methode) gab 149 und 147 für M.

1. Säure = 0,2556 g
   Aethyl-Alkohol = 19,0 g (K = 1150)
   Siedepunktserhöhung = 0,104°
   Mol.-Gew. = 149
2. Säure = 0,2024 g
   Aethyl-Alkohol = 19,0 g (K = 1150)
   Siedepunktserhöhung = 0,083°
   Mol.-Gew. = 147.

Zur Formel $C_7H_8O_4$ berechnet Mol.-Gew. = 156.

Um diesen Wert zu bestätigen, wurde das Silbersalz von der Säure hergestellt und analysiert.

Darstellung des Silbersalzes der Schultz'schen Säure.

10 g Säure wurden in wenig Wasser gelöst und mit 10 % KOH-Lösung neutralisiert. Etwas mehr als die theoretische Menge von Silber-Nitrat (auf das Mol.-Gew. 149 berechnet), in ein wenig Wasser gelöst, wurde dann zugegeben. Das Salz schied sich in gelblich gefärbten Krystallen sofort aus und wurde mit wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, und im Vacuum getrocknet.

0,3188 g gaben 0,1318 g Ag.

gef. Mol.-Gew. der Säure = 154.

Für $C_7H_8O_4$ berechnet Mol.-Gew. = 156.

Für $C_7H_7O_4Ag$

berechnet	gefunden
Ag = 41,06	Ag = 41,34

Die oben erwähnten C- und H-Analysen werden daher bestätigt.

Es lässt sich nun aus den Analysenzahlen eine Bruttoformel ausrechnen und zwar nur die Formel $C_7H_8O_4$

Letztere hat

C = 53,84 H = 5,13

und Mol.-Gewicht = 156. Acetacrylsäure hat die Werte:

C = 52,62
H = 5,26
M = 114.

Um aber einen weiteren Beweis vorzubringen, wurde die Säure mit Soda und mit Baryt direkt titriert. Die folgenden Resultate wurden erhalten.

0,3563 g Säure brauchte 24,65 cc NaOH [1 cc NaOH-Lösung = 0,00371 g NaOH].

Berechnet für $C_7H_8O_4$	Gefunden
NaOH = 24,60 cc	NaOH = 25,65 cc

0,3563 g Säure brauchte 7,90 cc Baryt [1 cc Baryt Lösung = 0,0257 g $Ba(OH)_2$]

Berechnet für $C_7H_8O_4$	Gefunden
Baryt = 8,08 cc	Baryt = 7,90 cc

Behandlung der Schultz'schen Säure mit konzentrierter HBr in geschlossenem Rohr bei 60°.

10 g Säure wurde mit 60 cc konz. HBr (1,78) in einem geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 60–65°

erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres wurde geöffnet, der Inhalt mit einer kleinen Menge Wassers verdünnt, und die wässerige Lösung in einem Hagemannschen Apparat mit Äther extrahiert.

Das beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wog 4 g, konnte aber nicht zur Krystallisation gebracht werden und wurde daher in den Methyl-Ester umgewandelt.

16 g des oben erwähnten Öls wurde mit 30 cc 1% HCl enthaltendem Methyl-Alkohol 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, der Alkohol im Vacuum abdestilliert und die Behandlung mit alkoholischer HCl nochmal wiederholt. Der nach Abdestillieren des Alkohols zurückbleibende Rückstand wurde im Vacuum fraktioniert.

Nach dreimaligem Fraktionieren liess sich ein Anteil isolieren, der unter 12 mm Druck bei 86–89° siedete, und sich als fast völlig bromfrei erwies. Auch war der Ester flüssig und zeigte auch beim Impfen keine Neigung zur Krystallisation, so dass seine Identität mit dem Acetacrylsäuremethylester ganz ausgeschlossen ist.

Vergleichung der Bromanlagerungsgeschwindigkeiten von Acetacrylsäure und der Schultz'schen Säure.

I. Acetacrylsäure aus Lävulinsäure Smp 125°. 0,285 g in 50 cc Chloroform gelöst.

Theorie Brom = 0,4 g = 5 cc einer n-Lösung von Brom in Chloroform.

II. 0,285 g Schultz'scher Säure in 50 cc $CHCl_3$.

Die Lösungen befinden sich in zwei Erlenmeyer-Kolben, die in einem Wasserbad von 15° stehen.

	I.	II.
21′	Zeit 12h 34′ 0,5 cc Brom zugegeben Entfärbung 12h 55′	Zeit 12h 40′ 0,8 cc Brom
11′	12h 55′ 0,5 cc Brom Entfärbung 1h 6′	
9′	1h 6′ 0,5 cc Brom Entfärbung 1h 15′	
7′	1h 15′ 0,5 cc Brom Entfärbung 1h 22′	1h 15′ Brom, Farbe vollkommen unverändert
5′	1h 22′ 0,5 cc Brom Entfärbung 1h 27′	1h 26′ Brom, Farbe vollkommen unverändert
5′	1h 28′ 0,5 cc Brom Entfärbung 1h 33′	
5′	1h 33′ 0,5 cc Brom Entfärbung 1h 38′	
5′	1h 39′ 0,5 cc Brom Entfärbung 1h 44′	
7′	2h 25′ 0,5 cc Brom Entfärbung 2h 32′	Mehr als 24 Stunden gegen Brom in Chloroform-Lösung beständig
10′	2h 32′ 0,5 cc Brom Entfärbung 2h 42′	
	2h 43′ 0,5 cc Brom Entfärbt nicht mehr.	
	Keine HBr-Entwicklung.	

Also das Resultat ist, dass die Schultz'sche Säure kein Brom addiert, während Acetacrylsäure zwischen 5 und 5,5 ccm verbraucht hat im Verlaufe von etwa 2 Stunden, während sich 5 ccm berechnen.

Methyl-Ester der Schulz'schen Säure.

$C_7H_7O_4 . CH_3$

20 g von der reinen Säure wurde mit 50 cc 0,5 % HCl enthaltendem Methyl-Alkohol 2 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht. Der Alkohol wurde dann möglichst vollständig im Vacuum abdestilliert und die Behandlung mit HCl haltigem Methyl-Alkohol nochmals wiederholt. Nach Entfernung des Alkohols wurde der Rückstand im Vacuum

fraktioniert. Ein dreimaliges Fraktionieren war nötig, um den Ester rein zu bekommen. Der reine Ester siedete unter 13 mm Druck bei 181° und nach zweitägigem Stehen krystallisierte er vollständig.

Der krystallinische Ester schmolz bei 36°.

0,2034 g gab 0,4183 CO_2 und 0,1060 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4$	Gefunden
C = 56,47	C = 56,19
H = 5,88	H = 5,83

Das Molekulargewicht des Esters wurde in äthylalkoholischer Lösung nach der Siede-Methode bestimmt.

Ester 0,4848 g
Aethyl-Alkohol 19,0 g
Siedepunktserhöhung 0,176° (K = 1150)
Mol.-Gew. 166 (gefunden)
für $C_8H_{10}O_4$ berechnet = 170.

Eine Methoxyl-Bestimmung nach der Methode von Zeisel wurde ausgeführt.

0,3334 g Ester gab 0,4468 g AgJ

Berechnet für $C_8H_{10}O_4$	Gefunden
OCH_3 = 18,2	OCH_3 = 17,6

Methyl-Ester der Schultz'schen Säure aus dem Silbersalz derselben.

$C_7H_7O_4CH_3$

Ansatz:

10 g Ag-Salz } mit 30 cc trockenem
15 g CH_3J } Äther versetzt.

Das Gemisch wurde in einem geschlossenen Gefässe 3 Tage stehen gelassen. Das entstandene AgJ wurde dann abfiltriert, und die ätherische Lösung mit Thiosulfat-Lösung geschüttelt, um freies Jod zu entfernen, dann wurde mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl, welches vollständig krystallisierte und nach dem Trocknen auf Ton den Smp. 36° gab. Also ist der Ester identisch mit dem, der mit alkoholischem HCl auf der Schultz'schen Säure dargestellt wurde.

Aethyl-Ester der Schultz'schen Säure.

$C_7H_7O_4 . O_2H_5$

15 g Säure wurden mit 50 cc 0,5% HCl enthaltendem Aethyl-Alkohol, wie im letzteren Versuch, zweimal behandelt und der Rückstand im Vacuum fraktioniert.

Die Hauptmenge des Esters ging unter 15 mm Druck bei 183—187° über und nach zwei weiteren Destillationen wurde sie ganz rein erhalten.

Der reine Ester ist ein farbloses dickflüssiges Öl, hat das spezifische Gewicht bei 20° 1,151, somit $D_4^{20} = 1{,}153$ und siedet unter 13 mm Druck, bei 183–185°.

Eine Verbrennung gab folgende Werte:
0,2832 g Ester gab 0,6060 g CO_2 und 0,1634 g H_2O

Berechnet für $C_9H_{12}O_4$	Gefunden
C = 58,69	C = 58,36
H = 6,52	H = 6,45

Zeisel-Bestimmung:

0,3324 g Ester gab 0,4442 g AgJ

Berechnet für $C_9H_{12}O_4$	Gefunden
$OC_2H_5 = 24{,}4$	$OC_2H_5 = 25{,}6$

Molekular-Gewichts-Bestimmung.

0,3115 g Ester
Aethyl-Alkohol = 19,0 g
Siedepunktserhöhung = 0,100°
Mol.-Gew. = 188 (gefunden)
Berechnet für $C_9H_{12}O_4 = 184$.

Verhalten der beiden Säuren und ihrer Ester in wässeriger Schwefelsäurelösung gegen $KMnO_4$ und ihrer Ester gegen Permanganat und Brom.

1. Die Schultz'sche Säure reduziert saure Permanganatlösung in der Kälte allmählich unter Abscheidung von Mangansuperoxyd.

2. Acetacrylsäure entfärbt sofort in der Kälte.

Beide Ester der Schultz'schen Säure erwiesen sich als beständig gegen Brom in $CHCl_3$-Lösung in der Kälte.

0,2911 g Methyl-Ester in 20 cc $CHCl_3$ gelöst 0,5 cc von einer $^n/_1$ Lösung von Brom in $CHCl_3$ wurde zugesetzt $2^h\ 38'$ Freitag. (s. o.)

Farbe vollkommen unvermindert um $4^h\ 0'$ Montag.

Beide Ester entfärbten alkoholische Permanganatlösung bei Gegenwart von Schwefelsäure langsam in der Kälte.

Behandlung der Schultz'schen Säure mit überschüssigem KOH in der Kälte.

0,6240 g Säure wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 10 cc $^n/_1$ KOH (d. h. $2^1/_2$ Moleküle) ver-

setzt. Die Lösung wurde dann 6 Stunden stehen gelassen und nachher mit einer n-HCl zurücktitriert.

Die Lösung braucht nach dem Stehen zur Neutralisation

2,15 cc HCl

Es sind daher (10 — 2,15) = 7,85 cc KOH von der Säure aufgebraucht worden.

Die theoretische Menge KOH für eine monobasische Säure beträgt 4 cc, während in der Tat fast genau zweimal so viel aufgebraucht worden ist, d. h.

7,85 cc anstatt der theoretischen 8 cc

Dieses Resultat weist auf eine zweibasische Säure hin, und zwar auf eine Laktonsäure, die durch überschüssiges Alkali aufgespalten wird unter Bildung der zweibasischen Säure, da bei der direkten Titration nur ein Äquivalent Soda gebraucht wird.

Behandlung des Methyl-Esters der Schultz'schen Säure mit überflüssiger Baryt-Lösung.

Ansatz:

Methyl-Ester 0,3398 g

Baryt-Lösung [1 cc = 0,0247 g Ba $(OH)_2$] 20 cc

Nach Stehen über Nacht wurde die Lösung mit einer n-HCl zurücktitriert. [1 cc HCl = 0,01708 g HCl]

Es werden gebraucht 3,30 cc HCl-Lösung [3,30 cc HCl = 5,40 cc Baryt].

Es sind daher 20 — 5,4 = 14,6 cc Baryt-Lösung aufgebraucht worden.

Theoretische Menge Baryt zur Bildung des zweibasischen Ba-Salzes = 13,8 cc.

Berechnet	Gefunden
Baryt = 13,8 cc	Baryt = 14,6 cc

Der geringe Überschuss von Baryt, der gebraucht wurde, liegt wahrscheinlich an Karbonat-Bildung, da die Lösung etwas trübe war.

Silber-Salz der zweibasischen Säure, $C_7H_8O_5Ag_2$

5 g von der Schultz'schen Säure, mit 70 cc $^n/_1$ KOH (d. h. $2^1/_4$ Mol.) versetzt, wurden 6 Stunden stehen gelassen und nachher mit Salpetersäure genau neutralisiert. Dann wurden 11 g Silber-Nitrat, in wenig Wasser gelöst, zugegeben. Ein gelblicher flockiger Niederschlag des Silber-Salzes wurde sofort erhalten.

Das Ag-Salz erwies sich als sehr schwer filtrierbar. Nach dem Filtrieren mit der Pumpe wurde es auf Ton und im Vacuum über P_2O_5 getrocknet, und schliesslich als ein braunes, amorphes Pulver erhalten.

0,7918 g Salz gab 0,4368 g Ag

Berechnet für $C_7H_8O_5Ag_2$	Gefunden
Ag = 55,6	Ag = 55,1

Das Ag-Salz der Laktonsäure enthält 41,06 % Ag.

Dimethyl-Ester der dibasischen Säure aus dem di-Silber-Salz.

$C_7H_8O_5(CH_3)_2$

Ansatz:

12 g di-Ag-Salz } mit 30 cc trockenem
20 g CH_3J } Äther gemischt.

Nach $^1/_2$-stündigem Stehen trat unter Wärmeent-

wicklung eine heftige Reaktion ein, die durch Kühlen gemildert werden musste. Nach Stehenlassen über Nacht in der Kälte wurde das AgJ abfiltriert. Die ätherische Lösung wurde von freiem Jod durch Schütteln mit Thiosulfat befreit, dann mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers blieb ein dickflüssiges gelbes Öl zurück, das im Vacuum destilliert wurde.

Die Hauptmenge ging unter 12 mm Druck bei 148—151° über und erwies sich als völlig rein. Die Ausbeute ist wenig zufriedenstellend Sp. Gewicht, des reinen Esters bei 20° = 1,143, $D_4^{20} = 1{,}145$.

0,2586 g Ester gab 0,5081 g CO_2 und 0,1582 g H_2O

Berechnet für $C_7H_8O_5(CH_3)_2$	
C = 53,46	C = 53,59
H = 6,93	H = 6,84

Behandlung der Schultz'schen Säure mit 1 % HCl enthaltendem Methyl-Alkohol.

$C_7H_8O_5(CH_3)_2$

Ansatz:

15 g Säure

1 % HCl enthaltender Methyl-Alkohol 50 cc.

Das Gemisch wurde $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Der Alkohol wurde dann im Vacuum abdestilliert und die Behandlung mit alkoholischem HCl nochmal wiederholt. Nach der Entfernung der zweiten Portion des Alkohols wurde der Rückstand im Vacuum unter 10 mm Druck fraktioniert.

Fraktion I, 85 — 100° wenige Tropfen.

Fraktion II, 145 — 158° Hauptmenge.

Fraktion I wurde nochmal mit 30 cc 1 % HCl enthaltendem Aethyl-Alkohol gekocht und nach Entfernung des Alkohols fraktioniert.

Druck 10 mm.
Vorlauf 151° Kleine Menge.
Frakt. I 152 – 154° Hauptmenge.
Frakt. II 154 – 160° Kleine Menge.

Der reine Ester siedet unter 10 mm Druck bei 152 – 154° und hat das spez. Gew. bei 20° 1,075, also $D_4^{20} = 1{,}077$.

Der bei 152 – 154 siedende Anteil wurde analysiert. 0,2032 g gaben 0,4238 g CO_2 und 0,1446 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$	Gefunden
C = 57,39	C = 56,88
H = 7,82	H = 7,96

Aethoxyl-Bestimmung.

0,3088 g Ester gaben 0,6012 g AgJ

Berechnet für $C_7H_5O_5(C_2H_5)_2$	Gefunden
$OC_2H_5 = 39{,}1$	$OC_2H_5 = 37{,}3$

Molekular-Gewicht.

Ester	= 0,2230 g
Aethyl-Alkohol	= 19,0 g K = 1150
Siedepunktserhöhung	= 0,063°
Mol.-Gew.	= 214
Berechnet für $C_{11}H_{18}O_5$	= 230

Es ist mir nicht gelungen auch bei einer weiteren Destillation des Esters zu besseren Zahlen, als die oben angegeben zu gelangen.

Fraktion III, hochsiedende kleine Menge.

Fraktion II gab nach einer zweiten Destillation den Ester in reinem Zustande. Der Siedepunkt unter 10 mm Druck, liegt bei 147—150°.

0,2368 g gab 0,4662 g CO_2 und 0,1453 g H_2O.

Berechnet für $C_2H_8O_5(CH_3)_2$	Gefunden
C = 53,46	C = 53,67
H = 6,93	H = 6,86

Der Ester ist also identisch mit dem aus di-Silber-Salz und JCH_3 dargestellten Ester, dessen Sdp. oben zu 148—151° unter 12 mm Druck angegeben wurde.

Behandlung der Schultz'schen Säure mit 1% HCl enthaltendem Aethyl-Alkohol.

(Di-Aethyl-Ester der dibasischen Säure.)

$C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$

Ansatz:

12 g Säure

Aethyl-Alkohol (mit 1% HCl) 50 cc.

Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler gekocht, der Alkohol auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand mit einer zweiten Portion von 50 cc alkoholischem HCl behandelt.

Nach dem Abdestillieren der zweiten Portion des Alkohols wurde der Rückstand im Vacuum fraktioniert.

Druck 10 mm.

Vorlauf 90—120° Kleine Menge.

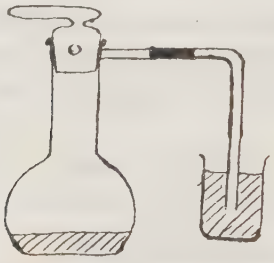
Frak. I 150—166° Hauptmenge.

Frak. II 166—180° Kleine Menge.

Bromieren des Di-Aethyl-Esters in Chloroform-Lösung.

0,2666 g von dem Di-Aethyl-Ester wurden mit 32 cc einer $^n/_3$ Lösung von Brom in Chloroform versetzt und 24 Stunden in einem geschlossenen Gefässe stehen gelassen.

Das Gefäss war so konstruiert, dass man es nach Wunsch in Verbindung mit einem Glas voll Wasser durch einen Gashahn setzen konnte.



Nach 24 Stunden Stehenlassen wurde der Hahn geöffnet, wobei ein wenig Wasser in die Flasche hineingesaugt wurde. Das Gefäss wurde dann nach Schliessen des Hahnes gut geschüttelt, um etwa gebildete HBr zu absorbieren. Dann wurde etwas mehr Wasser und 20 cc einer 10% KJ-Lösung zugegeben. Das in Freiheit gesetzte Jod wurde dann mit Thiosulfatlösung titriert und aus den Titerzahlen das Totalgewicht des aufgebrauchten Broms ausgerechnet. Nachher wurden 5 cc einer 2% KJO_3-Lösung der Flüssigkeit zugegeben, wobei gebildete HBr unter Freiwerden von Jod zersetzt wurden.

Die frei gemachte Brommenge wurde mittels Thiosulfat bestimmt, und das Gewicht des gebildeten HBr's ausgerechnet.

0,2666 g Ester waren mit 32 cc $^n/_3$ Brom versetzt worden. Nach 24 Stunden wurden 61,0 cc $^n/_{10}$ Thiosulfat zur Titration des von KJ freigesetzten Jods gebraucht und 19,0 cc Thiosulfat zur Titration des von KJO_3 freigesetzten Jods.

[1 cc Brom-Lösung = 0,0259 g Br. 1 cc Thio. = 0,008 g Br.]

61 cc Thio. = 18,8 cc Brom-Lösung

32 — 18,8 = 13,2 cc = 0,3418 g Brom

ist aufgebraucht worden

19 cc Thio. = 0,0127 × 19 = 0,2413 g Jod = 0,1520 g Brom

Es war also 0,1520 g Br. als HBr vorhanden und an Brom im Ester-Molekül = 0,3418 g — 0,1520 g = 0,1898 g Brom. Es ist also praktisch nur Substitution erfolgt.

Analyse: Gewicht des Brom-Esters, der gebildet wird, = 0,2666 + 0,1898 = 0,4564 g.

(Dass das Brom substituierend einwirkt, kann ohne jede Einwirkung auf das Resultat vernachlässigt werden.)

0,4564 Dibrom-Ester enthält dann 0,1898 g Br.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_5Br_2$	Gefunden
Br = 41,2	Br = 41,5

Behandlung der Schultz'schen Säure mit 3 % HCl enthaltendem Methyl-Alkohol.

Ansatz:

15 g Säure

50 cc Methyl-Alkohol (3 % HCl)

Das Reaktionsgemisch wurde 1½ Stunden auf dem Wasserbad gekocht, der Alkohol in Vacuum entfernt und der Rückstand nochmal mit alkoholischer HCl behandelt. Nach Entfernung des Alkohols wurde der Rückstand im Vacuum fraktioniert.

Druck 10 mm.

Vorlauf 80—95 Hauptmenge.

Frakt. I 140—160 Kleine Menge.

Vorlauf wurde nochmal destilliert

Vorlauf —82° Kleine Menge.

Frakt. I 82—82° Hauptmenge.
Frakt. II 83—110° Kleine Menge.

Der reine Ester siedet unter 10 mm Druck bei 82—83° und hat das Sp. Gewicht bei 20° 1,020, D_4^{20} = 1,022.

Verbrennung:

0,1720 g gab 0,3670 g CO_2 und 0,1318 g H_2O

Berechnet für $C_7H_{12}O_3$	Gefunden
C = 58,33	C = 58,19
H = 8,33	H = 8,57

Behandlung der Schultz'schen Säure mit 3% HCl enthaltendem Aethyl-Alkohol.

Ansatz:

10 g Säure
50 cc Aethyl-Alkohol (3% HCl)

Die Behandlung mit Alkohol wurde in genau derselben Weise, wie im letzten Versuch ausgeführt und der Rückstand im Vacuum fraktioniert.

Druck 10 mm.
Vorlauf 85—100° Hauptmenge.
Frakt. I 100—140° ein paar Tropfen.
Frakt. II 140—160° Kleine Menge.

Der Vorlauf wurde nochmal fraktioniert.

Druck 12 mm.
Vorlauf 89° Kleine Menge.
Frakt. I 89—91° Hauptmenge.
Frakt. II 91—105° Kleine Menge.

Der reine Ester siedet unter 12 mm bei 89—91° und unter gew. Druck bei **206°**, wie von Schultz für seinen Aethyl-Ester aus Säure, Alkohol und H_2SO_4 gefunden wurde.

Das sp. Gewicht bei 20° beträgt 0,987, D_4^{20} = 0,989

Verbrennung:

0,2000 g gab 0,4444 g CO_2 und 0,1602 g H_2O

Berechnet für $C_8H_{14}O_3$	Gefunden
C = 60,75	C = 60,60
H = 8,85	H = 8,96

Aethoxyl-Bestimmung:

0,3602 g Ester gab 0,5156 g AgJ

Berechnet für $C_8H_{14}O_3$	Gefunden
OC_2H_5 = 28,4	OC_2H_5 = 27,5

Molekular-Gewicht:

I. Ester = 0,2396 g
Aethyl-Alkohol = 19,0 g (K = 1150)
Siedepunktserhöhung = 0,090°
Mol.-Gew. = 161.

II. Ester = 0,3386 g
Aethyl-Alkohol = 19,0 g
Siedepunktserhöhung = 0,125°
Mol.-Gew. = 163.

Im Mol.-Gew. = 161,163
Berechnet für $C_8H_{14}O_3$ = 158

Die oben beschriebenen Methyl- und Aethyl-Ester d. h. die Ester $C_7H_{12}O_3$ und $C_8H_{14}O_3$ erwiesen sich als beständig gegen Brom in $CHCl_3$-Lösung.

Ungefähr 0,28 von jedem wurden in $CHCl_3$ gelöst und ein paar Tropfen einer $CHCl_3$-Brom-Lösung zugegeben.

Nach 6—8 stündigem Stehen war die Brom-Farbe unvermindert. Alkoholisches Permanganat wurde dagegen von beiden Estern in der Kälte langsam reduziert, obgleich die Ester, wie später gezeigt werden wird, als keine ungesättigten Verbindungen betrachtet werden können.

Verseifung von dem bei 206° siedenden Aethyl-Ester von Schultz.

6,68 Ester, mit H_2SO_4 und Alkohol dargestellt, wurde mit einer Lösung von 6 g Baryt in 100 cc Wasser zwei Stunden aufgekocht. Überschüssiger Baryt wurde dann mit CO_2 entfernt.

Zu einem Teil der heissen Lösung des Barium-Salzes wurde verdünnte H_2SO_4 zugegeben, bis alles Barium gefällt wurde. Die saure Flüssigkeit wurde dann mit Äther in einem Hagemann'schen Apparat extrahiert, die ätherische Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther am Wasserbad abdestilliert. Es hinterblieb ein farbloses, dickflüssiges Öl, welches sauer reagierte und in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich war. Das Öl bräunt sich beim Stehen an der Luft.

Es wurde unter Luftdruck destilliert. Zuerst destillierte etwas Wasser und später bei 233—237° ein farbloses, in Wasser unlösliches Öl über. Letzteres wurde nochmal destilliert und ging bei derselben Temperatur 233—237° über. Es scheint, als ob das Öl durch Wasserabspaltung aus der Säure gebildet worden ist. Das Produkt ist dann höchst wahrscheinlich ein Lakton, weil es sich in Soda-Lösung nicht unter Aufbrausen löst und unter H_2O-Verlust aus der Säure hervorgeht, wie die Analyse zeigt:

0,1886 g gab 0,4430 g CO_2 und 0,1232 g H_2O

Berechnet für $C_6H_8O_2$	Gefunden
C = 64,28	C = 64,05
H = 7,12	H = 7,31

Der andere Teil der Lösung des Ba-Salzes wurde auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand im Luftbad bei 110° getrocknet.

0,3708 g Ba-Salz gaben 0,2184 g $BaSO_4$

Berechnet für $[C_6H_9O_3]_2$ Ba	Gefunden
Ba = 34,68	Ba = 34,66

Eine kleine Menge des Laktons wurde mit überschüssiger Baryt-Lösung zwei Stunden aufgekocht, überschüssiger Baryt mittels CO_2 gefällt und die Lösung eingedampft. Ein gummiartiges Ba-Salz wurde erhalten, welches bei 110° getrocknet wurde.

0,3624 g Salz gab 0,2130 g $BaSO_4$

Berechnet für $[C_6H_9O_3]_2$Ba	Gefunden
Ba = 34,68	Ba = 34,60

Verbrennung des Ba-Salzes:

0,3726 g gab 0,4900 g CO_2 und 0,1480 g H_2O

Berechnet für $[C_6H_9O_3]_2$Ba	Gefunden
C = 36,45	C = 35,89
H = 4,55	H = 4,44

Es ist schon früher angegeben worden, dass die Analysenzahlen von dem unter 10 mm Druck bei 89–91° siedenden Ester (d. h. dem unter Luftdruck bei 206° siedenden Aethyl-Ester von Schultz) die Brutto-Formel $C_8H_{14}O_3$ ergeben.

Die entsprechende Säure ist nun $C_8H_{14}O_3 - C_2H_4 = C_6H_{10}O_3$, die das Barium-Salz bilden muss.

$[C_6S_9O_3]_2$ Ba

$[C_6H_9O_3]_2$Ba gibt:

C = 36,45 H = 4,55 Ba = 34,63

während C = 35,89 H = 4,44 Ba = 34,66

gefunden worden sind.

Ferner kann bei Wasserabspaltung aus der Säure $C_6H_{10}O_3$ die Verbindung $C_6H_8O_2$ entstehen, die die folgenden Zahlen gibt:

$C = 64{,}28$ $H = 7{,}12$

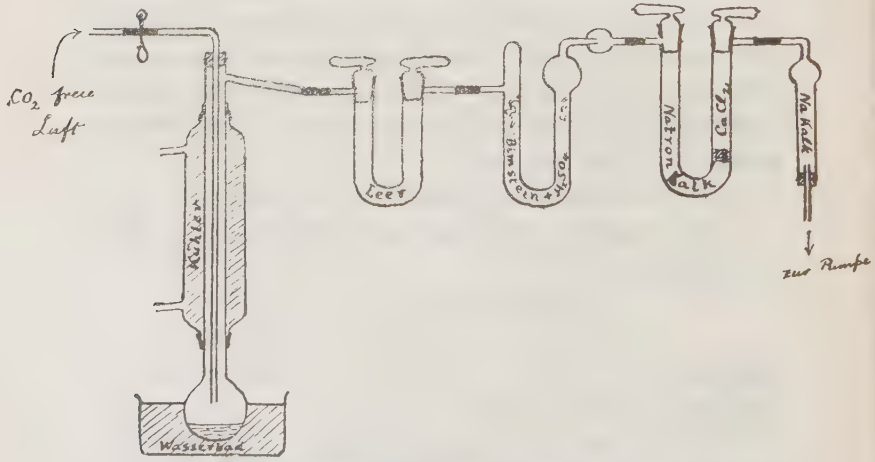
während

$C = 64{,}05$ $H = 7{,}31$

gefunden worden sind.

Es sei hier bemerkt, dass die Säure, die dem Di-Aethyl-Ester (Sdp. 152– 154° im Vacuum) entspricht, die Formel $C_7H_{10}O_5$ besitzen muss, und dass die Säure $C_6H_{10}O_3$ aus letzterer durch Abspaltung von CO_2 entstehen kann.

Da der Äthylester $C_8H_{10}O_3$ aus der Säure $C_7H_8O_4$ als Hauptprodukt entsteht, wenn man mit 3 % alkoholischem HCl verestert, wurde ein Versuch angestellt, um zu sehen, ob wirklich CO_2 abgespalten wird. Hierbei wurde aber wegen der Flüchtigkeit der Chlorwasserstoffsäure konz. Schwefelsäure und Alkohol verwendet, wie bei der von Schultz und Löw beschriebenen Darstellung des Esters. Der Apparat lässt sich aus der untenstehenden Zeichnung verstehen.



0,5378 g Säure wurde mit 1 g H_2SO_4 und 5 cc absolutem Aethyl-Alkohol in dem Kolben auf dem

Wasserbad erhitzt, und nach dem Ablauf der Reaktion — was leicht erkennbar an dem Durchgang der Blasen durch das H_2SO_4 Rohr ist — wurde ein langsamer Strom von CO_2 freier Luft durchgesogen. Die Gewichtszunahme im Natron-Kalk-Rohr betrug 0,1404 g; d. h. aus 0,5378 g Säure ist 0,1404 g CO_2 abgespalten worden, während sich theoretisch 0,1517 g berechnet, was 92 % der Theorie beträgt.

Verseifung des Aethylesters der dibasischen Säure $C_7H_{10}O_5$ mit Baryt.

2 g von dem Ester wurde mit überschüssigem Baryt in schwach alkoholischer Lösung 2 Stunden gekocht. Nach diesem Zeitraum hat sich etwas $BaCO_3$ ausgeschieden. Dieses wurde abfiltriert und die Lösung noch 4 Stunden gekocht. $BaCO_3$ hat sich wieder ausgeschieden. Überschüssiger Baryt wurde dann mit CO_2 gefällt und die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Es hat sich noch eine Menge $BaCO_3$ abgeschieden. Daher wurde das Ba-Salz wieder aufgelöst, das $BaCo_3$ abfiltriert und die Lösung bis zum Trocknen auf dem Wasserbade eingedampft. Das zurückbleibende Ba-Salz wurde bei 110° getrocknet, und erwies sich als eine gummiartige, amorphe Substanz.

Eine Barium-Bestimmung wurde ausgeführt.

0,4280 g Ba-Salz gab 0,2920 g $BaSO_4$

Berechnet für	Gefunden
Ba = 44,3 %	Ba = 40,1 %

Das Salz wurde dann im Wasser aufgelöst und nochmals $2^1/_2$ Stunden unter einem Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Frist hat sich wieder eine Menge $BaCO_3$ abgeschieden. Dieses wurde abfiltriert, die Lösung von neuem auf dem Wasserbad einge-

dampft, der Rückstand nochmals aufgelöst, von $BaCO_3$ befreit und die klare Flüssigkeit von neuem zum Trocknen am Wasserbad eingedampft und das zurückbleibende Ba-Salz bei 110° getrocknet. Jetzt ergab sich:

0,4534 g Ba-Salz gab 0,2786 g $BaSO_4$

Ba = 37,6%

Verbrennung:

0,4518 g gab 0,5473 g CO_2 und 0,1592 g H_2O.

C = 33,02 H = 3,94

Das Salz wurde darauf nach einem weiteren Kochen und Abfiltrieren des ausgeschiedenen $BaCO_3$ unterworfen, bis nach $^1/_2$ stündigem Kochen mit Wasser $BaCO_3$ sich nicht mehr abschied. Dann wurde, wie zuvor, eingedampft und das Salz bei 110° getrocknet und endgültig analysiert.

0,4062 g Ba-Salz gab 0,2424 g $BaSo_4$

Berechnet für $[C_6H_9O_3]_2Ba$	Gefunden
Ba = 34,68	Ba = 35,10

Es scheint daher, dass das dibasische Ba-Salz beim Kochen in wässeriger Lösung $BaCO_3$ verliert unter Bildung des Ba-Salzes der CO_2-ärmeren Säure $C_6H_{10}O_3$.

Darstellung des dibasischen Barium-Salzes der Säure $C_7H_{10}O_5$ durch Aufspaltung mit Baryt in der Kälte.

0,5000 g von der Schultz'schen Säure wurde in 30 cc Baryt-Lösung gelöst und die Lösung 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde der überschüssige Baryt mit CO_2 gefällt und die Lösung in einer graduierten Flasche bis auf 75 cc aufgefüllt.

35 cc von der Lösung wurde dann in einer Platin-Schale auf dem Wasserbad zum Trocknen gedampft und Barium auf die gewöhnliche Weise bestimmt.

35 cc Lösung entsprechen 0,46218 Ba-Salz, welches 0,24618 $BaSO_4$ gab.

Berechnet für	Gefunden
$C_7H_8O_5Ba$	
Ba = 44,33	Ba = 44,08

Der andere Teil der Lösung wurde eingedampft und das zurückbleibende Salz der Verbrennung unterworfen. Das Erhalten von übereinstimmenden Zahlen erwies sich aber als ganz unmöglich, was zu erwarten ist, da das Salz bei dem Eindampfen zum Teil, wie wir sahen, zersetzt wird. Diese Zersetzung hat natürlich keinen Einfluss auf die Ba-Bestimmung, ermöglicht aber keine genaue Bestimmung von C und H.

Darstellung von β-Methyl-Lävulinsäure und seinem Anhydrid.

Die β-Methyl-Lävulinsäure wurde gewonnen nach der Vorschrift von Bischoff[1]) durch Methylierung von Acetbernstein-Aethylester und nachträgliche Verseifung und CO_2-Abspaltung.

5 g Ester wurden mit 30 cc HCl (1 : 2) 4 Stunden aufgekocht, und dann auf dem Wasserbad unter jeweiligem Zusatz von Wasser schliesslich bis zu einem Syrup eingedampft. Die zurückbleibende β-Methyl-Lävulinsäure war ein dickflüssiges saures Öl, das in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich ist und sich an der Luft bräunt. Das Öl wurde fraktioniert. Zuerst ging etwas Wasser über und später das Anhydrid als ein in Wasser unlösliches Öl.

[1]) Anm. **206**, 331.

Das Anhydrid ging nach einer zweiten Destillation unter gew. Druck bei 234—38° über.

Es wurden bei der Analyse folgende Zahlen erhalten:

0,2066 g Öl gab 0,4863 g CO_2 und 0,1338 g H_2O

Berechnet für $C_6H_8O_2$	Gefunden
C = 64,28	C = 64,18
H = 7,12	H = 7,24

Die Verbindung ist ihren Analysenzahlen und ihrem Siedepunkt nach wahrscheinlich identisch mit dem bei 233–237° siedenden Destillationsprodukt der aus ihrem Ester durch Verseifung gewonnenen Säure $C_6H_{10}O_3$ (vgl. S. 48).

Das bei der Spaltung des Nitro-Kresols entstehende Nebenprodukt, die sogenannte Nitro-Acetacrylsäure von Schultz und Löw habe ich nur kurz untersucht.

„Nitro-Acetacrylsäure".

Die Säure bildet weisse Nadeln, die zu einer weissen Masse verfilzen. Sie lässt sich auch als ein krystallinisches Pulver erhalten, wenn man sie in einer grossen Menge Wassers auflöst und die Lösung unter fortdauerndem Rühren ziemlich langsam erkalten lässt. Smp. 207°. — Schultz und Löw[1]) geben 206 bis 107 Grad an.

Bei der Analyse wurden folgende Werte erhalten.

0,1811 g Säure gaben 0,3595 g CO_2 und 0,0706 g H_2O

C = 54,13 H = 4,36 (gefunden)

0,1709 g gab 13,1 cc Stickstoff T = 19° und 761 mm.

N = 8,99 (gefunden)

[1]) Ber. 42, 1900.

Berechet für $C_7H_7O_3N$	Gefunden
C = 54,89	C = 54,13
H = 4,57	H = 4,36
N = 9,15	N = 8,99

während Schultz und Löw finden:

C = 38,24
H = 4,88
N = 8,78

und daraus die Formel $C_5H_5O_5N$ ableiten.

Darstellung des Methyl-Esters der Schultz'schen Nitrosäure.

3 g Säure wurde in möglichst wenig konzentrierter H_2SO_4 gelöst, 25 cc Methyl-Alkohol wurden dann zugegeben und das Gemisch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch in 60—70 cc Wasser gegossen und das Gefäss mit Eis gekühlt. Nach kurzer Zeit schied sich der Ester in glänzenden Blättchen aus.

Der Ester schmilzt bei 114° und lässt sich unter vermindertem Druck destillieren. Unter 12 mm geht er bei ungefähr 150° über.

Er kann auch durch Behandlung der Säure mit methylalkoholischem HCl (1%) gewonnen werden.

0,2026 g gab 0,4254 g CO_2 und 0,0986 g H_2O
C = 57,25 H = 5,44

0,3036 g gab 23,5 cc Stickstoff T = 15° C und 739 mm

Berechnet für $C_8H_9O_3N$	Gefunden
C = 57,48	C = 57,25
H = 5,38	H = 5,44
N = 8,38	N = 8,92

Die Formel $C_7H_7O_3N$ stimmt annähernd mit den Zahlen, die für die Säure sich berechnen, überein, und die Formel $C_8H_9O_3N$ stimmt genau mit den Zahlen, die für den Ester gefunden wurden, überein.

Lebenslauf.

Ich, Robert Gilmour, bin zu Cameron Bridge Hifeshire, Schottland am 6. Mai 1886 als Sohn des protestantischen Brennerei-Direktors Georg Gilmour und seiner Ehefrau Mary Gilmour (geborene Wallace) geboren.

Im Jahre 1894 siedelten meine Eltern nach Belfast, Irland über, wo ich die Schulen, „the Methodist College“ und „the Royal Academical Institution“ besuchte.

Im Jahre 1904 absolvierte ich an dem Royal Academical Institution den Schulkursus und besuchte dann, nachdem ich das notwendige Eintrittsexamen bestanden hatte, die Universität zu St. Andrews, Schottland.

Hier studierte ich Chemie, Physik und Mathematik. Ich hörte die Vorlesungen der Herren Purdie, Irvine und Kay in anorganischer, organischer und physikalischer Chemie; die Vorlesungen von Scott-Lang und Sommerville in Mathematik und in angewandter Mathematik und die Vorlesungen von Butler in Physik.

Im Jahre 1908 habe ich an der genannten Universität den Grad eines B. Sc. (Baccalaurens Scientiae) mit der Note I in Chemie erworben.

Während der Jahre 1907—8 und 1908—9 habe ich gemeinschaftlich mit Herrn Prof. Dr. Irvine an der Universität St. Andrews gearbeitet. Die Resultate unserer Untersuchungen sind in einer Abhandlung des „Journal of the Chemical Society of London“ unter dem Titel:

„The Constitution of Glucose Derivatives
Pt I Glucose Anilide, Oxime and Hydrazone
Pt II Condensation derivatives of Glucose with aromatic amido-compounds.“

veröffentlicht.

Während des Wintersemesters 1909/10 besuchte ich die Universität zu Göttingen, wo ich die Vorlesungen der Herren Wallach, Riecke und Tollens hörte.

Im Sommer 1910 bezog ich die Universität Würzburg, wo ich 3 Semester studierte und die Vorlesungen der Herren Pauly und Kraus hörte und an dem physikalischen Praktikum des Herrn Professor Wien teilnahm.

In derselben Zeit habe ich die wissenschaftliche Arbeit „Zur Kenntnis der Acetacrylsäure“ auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Pauly ausgeführt.

Im Okt. 1911 kehrte ich wieder nach St. Andrews, Schottland zurück, wo ich die in Würzburg begonnene Arbeit zu Ende führte.

Die mündliche Prüfung fand am 20. Juli 1912 statt.